



PATENT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of:

Masahiko HIRATA et al

Application No: 10/533,288

Art Unit: 1742

Filing date: November 3, 2005

Examiner: Sikyin Ip

For: LEAD-FREE SOLDER AND SOLDERED ARTICLE

**DECLARATION UNDER 37 CFR 1.132**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

I, Shoichi Hirose, declare as follows:

I am a Japanese patent attorney representing the assignee of the present application in prosecution of Japanese patent applications before the Japan Patent Office.

I have over thirty years of experience in prosecuting patent applications pertaining to the metallurgical arts. I also have over thirty years of experience in translating patent applications from Japanese (which is my native language) into English.

I have carefully read the Japanese text of Japanese Published Unexamined Patent Application 08-132279 (JP 08-132279 A1), which was cited as a reference in the present application. Below, I will refer to this reference as Japan '279.

Japan '279 describes a solder alloy for use in soldering heat exchangers made of copper or copper alloys. The alloy is described as containing 1 to 15 wt % of Zn and a balance of Sn. Paragraph 0007 states that the alloy may further contain at most 3 wt % of Cu, and paragraph 0008 states that the alloy may yet further contain at most 5 wt % of at least one of Ag, In, Sb, Ni, Fe, and Bi.

Specifically, paragraph 0008 states

【0008】さらに、本発明の銅および銅合金製熱交換器用はんだ合金は、  
C uに加えて、A g、I n、S b、N i、F e、B iのうち少なくとも  
1 種以上を 5 w t %以下含有しても良い。

("A solder alloy of the present invention for a heat exchanger made of copper or a copper alloy may contain at most 5 wt % of at least one of Ag, In, Sb, Ni, Fe, and Bi in addition to Cu (C uに加えて)").

In ordinary Japanese, the phrase "C uに加えて" in paragraph 0008 means "in addition to Cu", i.e., on top of, in combination with, in conjunction with, as an addition to Cu, etc. It does not mean "in place of" or "as an alternative to". Therefore, in paragraph 0008, the words "C uに加えて" mean that Ag, In, Sb, etc. can be only added on top of Cu, i.e., as alloying elements in addition to Cu, not as alternatives to Cu. If a Japanese writer had wanted to express the idea that Ag, In, Sb, etc. could be added as alternatives to Cu, he would have used a totally different expression, such as "C uの外" ("other than Cu").

The meaning of “C uに加えて” (“in addition to Cu”) in paragraph 0008 is also made clear from paragraph 0007, which also uses the expression “に加えて” . Specifically, paragraph 0007 states that

【0007】 また、本発明の銅および銅合金製熱交換器用はんだ合金は、上記組成に加えて、C uを3 w t %以下含有しても良い。

("In addition to the above-described composition, a solder alloy for a heat exchanger of copper or a copper alloy according to the present invention may contain at most 3 wt % of Cu".) Since Sn and Zn are essential components of the alloy disclosed in Japan '279, “に加えて” cannot mean "instead of" or "as an alternative to". It has to mean "on top of", etc. As a matter of consistency, the phrase “に加えて” naturally has this same meaning when used in paragraph 0008.

Therefore, to a Japanese skilled in the art, it is clear that Japan '279 does not contemplate the addition of any of Ag, In, Sb, etc. in the absence of Cu. In Japan '279, these additional alloying elements mentioned in paragraph 0008 can only be added in conjunction with Cu. Therefore, Japan '279 does not disclose any alloys which contain any of Ag, In, Sb, etc. in the absence of Cu.

It should be noted that when the Japanese application disclosed in Japan '279 underwent substantive examination, the applicant amended the application to make Cu an essential component of the composition. A copy of Japanese Patent No. 3091098, which issued from the application described in Japan '279, is attached. This fact makes it clear that in the invention described in Japan '279, the alloying elements Ag, In, Sb, etc. can be

added only as additions to Cu, not as alternatives.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Respectfully submitted,

  
Shoichi Hirose

Date: March 15, 2007

Attachment  
copy of Japanese Patent No. 3091098

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3091098号  
(P3091098)

(45) 発行日 平成12年9月25日(2000.9.25)

(24) 登録日 平成12年7月21日(2000.7.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	
B 2 3 K 35/26	3 1 0	B 2 3 K 35/26	3 1 0 A
C 2 2 C 13/00		C 2 2 C 13/00	
F 2 8 F 21/08		F 2 8 F 21/08	Z

請求項の数 2 (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平6-290362

(22) 出願日 平成6年11月1日(1994.11.1)

(65) 公開番号 特開平8-132279

(43) 公開日 平成8年5月28日(1996.5.28)

審査請求日 平成9年8月6日(1997.8.6)

(73) 特許権者 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72) 発明者 久保田 耕平

埼玉県桶川市泉2丁目19-50

(72) 発明者 二宮 隆二

埼玉県上尾市原市1419-1

(72) 発明者 三宅 行一

埼玉県上尾市原市1419-1

(72) 発明者 山口 祥

東京都東村山市青葉町2-35

(74) 代理人 100086287

弁理士 伊東 哲也

審査官 小川 進

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱交換器用はんだ合金

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Zn: 1~15wt%, Cu: 0.1~3wt%, 残部不可避不純物を除きSnからなることを特徴とする銅および銅合金製熱交換器用はんだ合金。

【請求項2】 Zn: 1~15wt%, Cu: 0.1~3wt%, Ag, In, Sb, Ni, Fe, Biのうち少なくとも1種以上: 5wt%以下、残部不可避不純物を除きSnからなることを特徴とする銅および銅合金製熱交換器用はんだ合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱交換器用はんだ合金に関し、詳しくは銅および銅合金製の自動車用ラジエーターやカーヒーター用等の熱交換器用の組み立てに用いられる熱交換器用はんだ合金に関する。

2

【0002】

【従来の技術】 銅および銅合金製熱交換器の接合には、一般にPb-Sn系のはんだ材が用いられている。カーラジエーターやカーヒーターの分野ではPb 85~35wt%, 残部Snの2元合金が用いられ、特にPb分が85~60wt%のものが多く使用されている。

【0003】 しかし、Pbが多いはんだを用いた熱交換器がシュレッターで切断されてまたははされないでも屋外に廃棄されると、Pbが土壤中に溶出することになり公害防止上問題である。また、プレート材とチューブ材との間の接合部等が熱応力を受けクリープ変形して漏れを招いたり、黄銅とはんだとの電位差により花が咲いたようなひどい腐食を起してフィンが外れたり、チューブが破裂するといった欠陥を生ずることもある。

【0004】

BEST AVAILABLE COPY

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような公害上問題となるPbを含まず、しかもPb-Sn系はんだと比較して、強度およびクリープ強度に優れ、また黄銅との間の電食の程度が少ない耐食性の優れた熱交換器用はんだ合金を提供することを目的とし、カーラジエーターやカーヒーター等の熱交換器の信頼性を向上させることを最終的な目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明はSnベースのSn合金で銅および銅合金にぬれ拡がり性を付与し、かつ上記目的を達成する合金を得るため添加元素を逐一選択するという知見に基づくものである。

【0006】

【0007】本発明の銅および銅合金製熱交換器用はんだ合金は、Zn:1~15wt%、Cu:0.1~3wt%、残部不可避不純物を除きSnからなることを特徴とする。

【0008】また、本発明の銅および銅合金製熱交換器用はんだ合金は、Zn:1~15wt%、Cu:0.1~3wt%、Ag、In、Sb、Ni、Fe、Biのうち少なくとも1種以上:5wt%以下、残部不可避不純物を除きSnからなることを特徴とする。

【0009】Znは、はんだ合金の強度を上昇させ、融点を下げる効果がある。またクリープ強度も上昇させる。その含有量は1~15wt%、好ましくは3~10wt%である。含有量が1wt%未満ではその効果が十分でなく、含有量が15wt%超では融点が高がるし、ぬれ拡がり性や耐食性が低下する。さらに比較的多量に添加しても、Pbのように電位を卑にして黄銅との電食を促進することが少ない。Znは従来電子材料用または電気用のはんだ付けを想定した場合、弱活性フラックスを用いるので添加されるとぬれ拡がり性が十分でないということと有害元素とされてきた。しかし、カーラジエーターやカーヒーター等の熱交換器の組み立てには強活性フラックスを用いるので、Pb-Sn系に比べ若干ぬれ拡がり性は低下するものの、使用可能な程度のぬれ拡がり性を確保することは可能である。

【0010】Cuは、クリープ強度を向上させ、また、いわゆる、はんだくわれ現象と称する被接合材であるフィン材等がはんだの中に溶け込んで薄く弱くなる現象を抑える効果があるため、含有させる。その含有量は0.1~3wt%であり、好ましくは0.1~1wt%である。含有量が3wt%超となるとはんだ材の流動性が低下して使用が困難となる。

【0011】Ag、In、Sb、Ni、Fe、Biは、それぞれはんだ材の強度を向上させ、さらにIn、Biはぬれ拡がり性を向上させる効果があるので任意に含有させることができる。その含有量は5wt%以下である。含有量が5wt%を超すと効果が飽和してそれ以上含有させる意味がなくなる。

【0012】

【実施例】以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明する。

実施例1~2および比較例1~3

5種の合金をまず下記の通り溶製した。

(1) 組成: 8.9wt% Zn、残部Sn、融点: 198°C (比較例1)。

(2) 組成: 8.9wt% Zn、0.5wt% Cu、残部Sn、融点: 198°C (実施例1)。

10 (3) 組成: 8.9wt% Zn、0.5wt% Cu、0.3wt% Sb、残部Sn、融点: 198°C (実施例2)。

(4) 組成: 72wt% Pb、残部Sn、融点: 265°C (比較例2)。

(5) 組成: 純Sn、融点: 232°C (比較例3)。

なお、上記した融点は各状態図から各々測定した。

【0013】各々をその融点より100°C高い温度から金型に鑄込み、直径20mmの丸棒を得、機械試験片等(供試材料)を採取した。

20 【0014】① 引張試験の結果は、比較例1は抗張力77N/mm<sup>2</sup>、伸び53%、実施例1は抗張力77N/mm<sup>2</sup>、伸び49%、実施例2は抗張力78N/mm<sup>2</sup>、伸び46%、比較例2は抗張力43N/mm<sup>2</sup>、伸び25%、比較例3は抗張力25N/mm<sup>2</sup>、伸び55%であった。

30 【0015】② 130°Cの環境下で4.7N/mm<sup>2</sup>の定荷重を吊してクリープ伸び量を測定した。負荷部の直径は2mm、平行部1.5mmであった。結果は比較例1は67時間後に0.26mmの伸び、実施例1は67時間後に0.06mm伸び、実施例2は67時間後に0.04mm伸びであったが、比較例2~3は67時間以内に破断してしまった。

40 【0016】③ 融点より50°C上の温度に設定したSn-Pb浴の上に、飽和ZnCl<sub>2</sub>溶液からなるフラックス0.4ml、はんだ金属または合金(供試材料)0.3gをのせたCu70wt%、Zn30wt%の黄銅板をのせてぬれ拡がり性を調べた。ぬれ拡がり性は比較例2が最も優れていたが、いずれのはんだ金属または合金も良好なぬれ状態であった。

50 【0017】④ 3cm×6cmの4枚の黄銅板の下半分3cm×3cmに各々実施例1~2および比較例1~3のはんだ金属または合金(供試材料)で溶融めっきし、各黄銅板を別々に5%NaCl溶液中に90時間水没させる形で浸漬した。試験後、はんだ金属または合金を10%硫酸で洗い腐食減量を求めた。腐食減量は比較例1は30mg、実施例1は31mg、実施例2は30mg、比較例2は50mg、比較例3は26mgであった。比較例2を浸漬していたピーカーの底には白い沈積物が顕著にたまっていた。

【0018】⑤ 1cm角の重ね合せ継手を黄銅片2枚

を実施例1～2および比較例1～3のはんだ金属または合金ではんだ付けして作成した。はんだ付け条件は融点+50℃の温度で15分間保持する条件としたので合金層が飛出する条件である。引張試験機で黄銅の両端を引張って引き剥し力を調べた。合金層の健全性、はんだ合金の剪断強さ、ぬれ面積等が混ぜ合わさった強度が出るので物理的意味付けは困難であるが、結果は、比較例1が1700N、実施例1が2010N、実施例2が2050N、比較例2が1690N、比較例3が1980N\*

\*であった。

[0019]

【発明の効果】以上説明したように、本発明のSn合金はんだは、強度およびクリープ強度に優れ、黄銅との電食による腐食も少なく、またPbを含まないのでカーラジエーターやカーヒーター等の熱交換器に用いた場合に、Pbによる公害を起こさず、漏水等の事故を起こしにくいため、信頼性が向上した熱交換器を提供することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平1-262092(JP, A)  
特開 平5-306895(JP, A)  
実開 平1-144690(JP, U)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

B23K 35/26 310

C22C 13/00

F28F 21/08

BEST AVAILABLE COPY